

① 1

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 33-04

⑯

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 21 407 B1

⑪

# Auslegeschrift 24 21 407

⑫

Aktenzeichen: P 24 21 407.1-42

⑬

Anmeldetag: 3. 5. 74

⑭

Offenlegungstag: —

⑮

Bekanntmachungstag: 23. 10. 75

⑳

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Butindiol

⑦①

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

Erfinder: Reiss, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Schnur, Rudolf, Dipl.-Ing., 6710 Frankenthal;  
Winderl, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg;  
Hoffmann, Herwig, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
Zehner, Peter, Dipl.-Ing. Dr., 6700 Ludwigshafen

⑤⑥

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt

DT 24 21 407 B1

⊕ 10. 75 509 543/431

ORIGINAL INSPECTED

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Butindiol durch Umsetzung von Acetylen mit einer wäßrigen Formaldehydlösung in Gegenwart eines Kupferacetylid enthaltenden Katalysators, wobei der Katalysator in der Lösung suspendiert oder im Reaktionsraum fest angeordnet ist, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, und wobei die Ausbildung einer zusammenhängenden Gasphase im Reaktionsraum vermieden wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in der Flüssigkeitsphase mit in der wäßrigen Formaldehydlösung gelöstem Acetylen, das in dieser Form in den Reaktionsraum eingeführt wird, in einem praktisch vollständig mit der Reaktionslösung gefüllten Reaktionsraum durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdruck des Acetylens in der wäßrigen Lösung 0,1 bis 95% des Betriebsdrucks im Reaktionsraum beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Betriebsdruck zwischen 1,5 und 25 bar liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Acetylen der wäßrigen Lösung mittels einer Strahlpumpe beigemischt wird.

Die Erfindung hat ein Verfahren zur Herstellung von Butindiol durch Umsetzung von Acetylen mit einer wäßrigen Formaldehydlösung in Gegenwart von Kupferacetylid enthaltenden Katalysatoren, wobei der Katalysator in der Lösung suspendiert oder im Reaktionsraum fest angeordnet ist, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, und wobei die Ausbildung einer zusammenhängenden Gasphase im Reaktionsraum vermieden wird, zum Gegenstand.

Dieses Verfahren leidet, obwohl lange bekannt (DT-PS 7 25 326), immer noch unter verschiedenen Nachteilen; der eine Nachteil ist die Gefährlichkeit gasförmigen Acetylens, die bekanntlich dazu zwingt, kostspielige Sicherheitsmaßnahmen zu ergreifen, z. B. die Apparatur für das mehr als Zehnfache des Betriebsdrucks auszulegen (W. R e p p e, Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1951, S. 27 ff). Der andere Nachteil ist die Auswirkung der Wärmetönung des Prozesses auf den Katalysator, sobald dieser nicht mehr von Flüssigkeit bedeckt ist oder durch hinreichend große Flüssigkeitsmengen bei niedrigen Temperaturen gehalten werden kann.

Es wurden deshalb schon Wege angegeben, um die Gasphase im Reaktionsraum fein zu zerteilen und eine gleichmäßige Benetzung des Katalysators (der in diesem Fall fest angeordnet ist) zu sichern; dies ist z. B. in der DT-OS 20 40 501 beschrieben.

Hierbei wird die fest angeordnete Katalysatorschüttung von den flüssigen und gasförmigen Reaktionskomponenten gleichzeitig mit beträchtlicher Geschwindigkeit durchströmt, wobei die Gasphase in einzelne Blasen zerteilt wird. Das Verfahren ist mit technischen Schwierigkeiten verbunden: Einerseits ist es bisher nicht gelungen, Katalysatoren zu entwickeln, die sich sowohl durch eine hohe Aktivität als auch durch eine

ausreichende mechanische Festigkeit auszeichnen. Bei den zur Zeit verwendeten Katalysatoren, z. B. Schwermetallacetylid-Trägerkatalysatoren auf der Grundlage von Silicagel, Aluminiumoxid, Kaolin, Bims oder ähnlichen Stoffen, die nur eine geringe Festigkeit aufweisen, kann wegen der stark schwankenden hydrodynamischen Beanspruchung der zweiphasigen Strömung ein Kontaktabrieb nicht vermieden werden.

Andererseits kann bei dem genannten Verfahren trotz gewisser Verbesserungen nach wie vor nicht verhindert werden, daß sich einzelne Gasblasen an der Katalysatoroberfläche festsetzen oder sich sogar größere zusammenhängende Gasräume bilden, wodurch an solchen Stellen wegen der verminderten Wärmeableitung bei der exothermen Reaktion lokale Überhitzungen auftreten. Dieser unerwünschte Effekt führt zu einer Verminderung der Katalysatoraktivität und zum Zusammenbacken größerer Schüttungszonen.

Der Abrieb und das Zusammenbacken der Katalysatorkörner steigern rasch den Druckverlust der Schüttung, so daß der Katalysator oft vor der eigentlichen Inaktivierung aus mechanischen Gründen vorzeitig ausgewechselt werden muß.

Ein Nachteil des vorstehenden Verfahrens besteht auch darin, daß wegen der Existenz größerer zusammenhängender Gasräume das Reaktorsystem nach wie vor explosionsfest, d. h. für den zwölffachen Betriebsdruck, ausgelegt sein muß.

Der Nachteil der explosionsfesten und deshalb sehr teuren Apparate wird zwar bei dem z. B. in der DT-AS 18 04 696 erwähnten Fließbettverfahren vermieden; jedoch bewirken die auch hier auftretenden Gasblasen eine starke, für die Reaktorausbeute schädliche flüssigkeitsseitige Rückvermischung, und auch einen erhöhten Katalysatorabrieb. Übrigens haben sich auch andere Verfahren, die von vornherein mit besonders feinteiligem Katalysator (Korngrößenbereich kleiner als 0,1 mm) arbeiten sollten, bisher wegen ernster technischer Schwierigkeiten nicht einführen können.

Ein weiterer Vorschlag, der jedoch bisher in die Praxis keinen Eingang gefunden hat, besteht darin, die Ausbildung einer Gasphase im Reaktionsraum überhaupt zu vermeiden; dies gelang jedoch nur, wenn ein besseres Lösungsmittel für Acetylen als Wasser, nämlich z. B. Aceton oder Tetrahydrofuran, verwendet und ein außerordentlich hoher Druck — 70 bis 140 Atmosphären — angewendet wurde, wie in der US-PS 27 12 560 beschrieben ist.

Ebenfalls ohne praktischen Wert ist der Vorschlag der DT-PS 9 27 687 geblieben, den Reaktionsraum, statt wie üblich von oben, d. h. im Rieselfverfahren, mit der Flüssigkeit von unten zu beschicken und Acetylen ebenfalls von unten in den Reaktionsraum einzupressen. Dabei tritt aber nicht, wie der genannten Patentschrift scheinbar zu entnehmen ist, eine vollständige Erfüllung des Reaktionsraums mit Flüssigkeit ein; vielmehr wird der Betriebsdruck mittels Acetylen aufrechterhalten und somit müssen auch zusammenhängende Gasräume innerhalb des Reaktionsraums ausgebildet sein; jedenfalls werden die Nachteile der Anwendung von gasförmigem Acetylen unter Druck auf diese Weise nicht vermieden.

Es wurde nun gefunden, daß die Aufgabe, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art in Abwesenheit einer zusammenhängenden Gasphase durchzuführen, auch dann befriedigend gelöst werden kann, wenn das Lösungsmittel Wasser bzw. wäßrige Formaldehydlösung ist.

Die Erfindung ist nun dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in der Flüssigkeitsphase mit in der wäßrigen Formaldehydlösung gelöstem Acetylen, das in dieser Form in den Reaktionsraum eingeführt wird, in einem praktisch vollständig mit der Reaktionslösung gefüllten Reaktionsraum durchführt.

Um den Reaktionsraum vollständig mit Flüssigkeit füllen zu können, ist es erforderlich, diesen am höchsten Punkt mit Mitteln zur Flüssigkeitsentnahme zu versehen; zweckmäßig wird dieses in einer Weise, die noch erläutert wird, mit einer Druckhaltung verbunden. Es versteht sich, daß auch die Ausbildung von Hohlräumen im Reaktionsraum, in denen sich Gase sammeln können, vermieden wird.

Die umzusetzende Lösung wird zweckmäßig unmittelbar vor Eintritt in den Reaktionsraum mit Acetylen versetzt, wobei die Acetylenmenge z. B. das 0,1- bis 1fache der jeweiligen Sättigungskonzentration betragen kann; als umzusetzende Lösung ist in diesem Fall auch die zurückgeführte Flüssigkeit zu verstehen, die noch Formaldehyd enthält und an Acetylen verarmt ist. Die Mischung von Acetylen und wäßriger Lösung kann auch in einem geeigneten Vorraum des Reaktionsgefäßes, das frei von Katalysator ist, geschehen. Eine zweckmäßige Anordnung wird später besprochen.

Bei dem Verfahren arbeitet man zweckmäßig bei erhöhtem Druck; da eine zusammenhängende gasförmige Acetylenphase nicht vorhanden ist, genügt die übliche einfache Sicherheitsauslegung. Es lassen sich daher höhere Reaktionsgeschwindigkeiten erzielen und demnach die Vorteile des Verfahrens unter Druck voll nutzen. An sich ist der Druck, da ja in Abwesenheit einer zusammenhängenden Gasphase gearbeitet wird und demnach keine Gefährdung eintreten kann, der Höhe nach nicht begrenzt; jedoch genügt zur Erzielung einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen ein Druck zwischen 1,5 und 25 bar. Dabei ist davon auszugehen, daß in diesem Bereich die Reaktionsgeschwindigkeit bekanntlich etwa proportional mit der Wurzel der Acetylenkonzentration ansteigt. Die Acetylenkonzentration in der zugeführten Flüssigkeit kann technisch mit befriedigender Geschwindigkeit so eingestellt werden, daß der Partialdruck des Acetylens kleiner als der Reaktionsdruck, insbesondere das 0,1- bis 0,95fache des Reaktionsdrucks gehalten wird. Die Reaktionstemperatur ist die allgemein übliche und beträgt z. B. 60 bis 100°C.

Als »zusammenhängende Gasphase« im Sinne der Erfindung werden Gasräume innerhalb des Reaktionsraums verstanden, die über einzelne, diskrete Blasen oder Bläschen hinausgehen.

Als Katalysatoren kommen die üblichen, für die sogenannte Äthinylierung nach R e p p e geeigneten Kupferacetylid-Katalysatoren in Betracht. Diese sind z. B. in DT-PS 10 72 985 und 10 75 593, schweizerische Patentschrift 2 20 204, britische Patentschrift 7 84 638, französische Patentschrift 11 44 265, DT-PS 7 25 326, 7 26 714, 7 40 514 und 10 13 279, britische Patentschrift 8 05 861 beschrieben.

Es ist nun die Aufgabe des erfindungsgemäßen Verfahrens, die bei den derzeit üblichen Verfahren durch die zweiphasige Strömungsführung auftretenden Nachteile zu vermeiden, indem ein fest angeordnetes oder ein fluidisiertes Katalysatorbett einphasig von der Reaktorflüssigkeit durchströmt wird. Dies kann am einfachsten durch eine entsprechend große Flüssigkeitsrückführung erreicht werden, in der die für die chemische Umsetzung notwendige Acetylenmenge unter

Vermeidung von Gasblasen vollständig absorbiert dem Reaktor zugeführt wird. Die Absorption des Acetylens kann dabei wahlweise in separaten Gas-/Flüssigkeitskontaktapparaten oder in einem katalysatorfreien Raum des Reaktors, der der Katalysatorzone vorgeschaltet ist, erfolgen.

Im zuletzt genannten Fall sorgt man dafür, daß das Acetylen in Form feindisperser Blasenschwärme angeboten wird. Solche Blasenschwärme können besonders einfach mit Strahlpumpen erzeugt werden, in denen das Gas angesaugt, verdichtet und zum größten Teil bereits gelöst wird. Der hierbei notwendige Leistungsaufwand ist gering, da wegen der gleichzeitigen Verdichtung und Absorption nur derjenige Gasanteil auf den höheren Reaktordruck gepumpt werden muß, der nicht bereits in der Strahlpumpe gelöst wurde. Mit dieser Methode wird also die Bildung zusammenhängender, zünd- und zerfallsfähiger Gasräume vermieden, so daß es auch bei Arbeitsdrücken über 1,4 bar — d. h. oberhalb des für Acetylenpontanzersfall geltenden Sicherheitslimits — nicht erforderlich ist, den Reaktor explosionsfest zu bauen. Dabei bringen Arbeitsdrücke über 1,4 bar den Vorteil hoher Acetylenkonzentration in der flüssigen Phase und damit hohe Raum-Zeit-Ausbeuten.

Beim einphasig durchströmten Wirbelbett wird dieser Effekt einer hohen mittleren Acetylenkonzentration in der Flüssigkeit im Vergleich zum zweiphasig durchströmten Wirbelbett durch die geringe Acetylenrückvermischung noch verstärkt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren die beim zweiphasig durchströmten Wirbelbett durch die Gasblasen erzeugten Makroturbulenzen nicht mehr auftreten und damit die Rückvermischung und der Katalysatorabrieb wesentlich geringer wird. Es wird aber auch bei der Verwendung eines festen Katalysatorbetts durch die einphasige Strömungsführung eine erheblich längere Kontaktzeit erzielt, da im Vergleich zur Zweiphasenströmung wesentlich kleinere Druckverluste, d. h. geringere mechanische Beanspruchungen, auftreten. Außerdem werden durch die vollkommene Flüssigkeitsfüllung des gesamten Lückenvolumens in der Katalysatorschicht lokale Überhitzungen an den Katalysatorkörnern mit Sicherheit ausgeschlossen.

Vorteilhaft kann man das Verfahren in der Vorrichtung, die mit der nachstehend erläuterten Abbildung beschrieben wird, durchführen:

Der mit einem wahlweise festen oder auch fluidisierten Katalysatorbett gefüllte Reaktionsraum 1 befindet sich im Reaktionsbehälter 2. Oberhalb und unterhalb des Reaktionsraums 1 befindet sich je ein katalysatorfreier Flüssigkeitsraum 3 und 4. Der untere Raum 3, der im vorliegenden Beispiel teilweise die auch als Sättiger wirkende Strahlpumpe 5 aufnimmt, dient vor allem zum vollständigen Auflösen eventuell noch vorhandener Acetylenbläschen und wird vom Katalysatorbett 1 durch einen Tragrost oder -sieb 6 getrennt. Der Druck im Reaktionsraum 1 und den Räumen 3 und 4 ist im wesentlichen, d. h. abgesehen vom hydrostatischen Druckanteil, derselbe. Die der Strahlpumpe 5 zugeführte Acetylenmenge ist regelbar und wird so bemessen, daß die beim Betriebsdruck und der Temperatur der zugeführten Flüssigkeit darin lösliche Acetylenmenge nicht überschritten wird. Dies gelingt um so leichter, als sich die Charakteristik der Strahlpumpe 5 mit steigender Sättigung so verändert, daß die angesaugte Menge an Acetylen abnimmt.

Aus dem Raum 4 wird katalysatorfreie Flüssigkeit zur Rückführung 7 entnommen, die nur noch wenig

Acetylen enthält und die in der Strahlpumpe 5 das aus der Rohrleitung 8 angesaugte Frischgas aufnimmt.

Der Abscheider 9 wird zum Ausgasen inerte Gase aus dem flüssigen Austrag 10 bei einem gegenüber dem Reaktordruck derart abgestuften Druck (Druckhaltung 9a) betrieben, daß durch das Abgas 11 nur sehr wenig Acetylen verlorenggeht. Dadurch kann die normalerweise erforderliche Abgaswäsche zur Acetylenrückgewinnung entfallen.

Der Reaktor, der in der vorstehend bereits diskutierten Figur von unten nach oben durchströmt wird, kann übrigens auch nach Vertauschung von 5 und 7, d. h. von oben her betrieben werden, da es durch entsprechende Wahl der Betriebsbedingungen möglich ist, nicht nur die gesamte Acetylenmenge, sondern auch inerte Gasanteile total zu absorbieren, so daß keine Blasen mehr auftreten. Dadurch können auch Katalysatorpartikeln eingesetzt werden, die leichter als die Reaktorflüssigkeit sind, so daß für das Schwermetallacetylid neue Trägersubstanzen in Frage kommen. Diese Möglichkeit besteht sowohl für das feste als auch für das fluidisierte Katalysatorbett, wobei im letztgenannten Fall die Wirbelschicht sich von einem darüber angeordneten Tragrost nach unten ausdehnt.

Der Vorteil der beschriebenen Erfindung, der unter anderem auf einer verhältnismäßig langen Kontaktstandzeit beruht, wird nachstehend an Hand zweier Beispiele näher erläutert. Die angegebenen Mengen beziehen sich, wo nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

#### Beispiel

In einer Apparatur mit einem zylindrischen Reaktionsraum von 288 mm Durchmesser und einer Höhe von 10 m, der mit einem fest angeordneten Katalysator mit einem Volumen von 0,52 m<sup>3</sup> gefüllt ist, wird eine wäßrige Formaldehydlösung mit Acetylen umgesetzt. Der Katalysator hat einen mittleren Korndurchmesser von etwa 3 mm und enthält 12% Kupfer in Form von Kupferacetylid und 3% Wismut, berechnet als Wismutoxid, auf Siliciumdioxid als Trägermaterial. Der Betriebsdruck beträgt 5 bar; der Reaktor wird von der mit einem Acetylenpartialdruck von 3 bar beladenen Flüssigkeit von unten nach oben durchströmt; man erhält bei einer Reaktionstemperatur von 90°C, pH = 5,8 und bei einem stündlichen Zulauf an 30prozentigem Formaldehyd von 80 kg einen Austrag mit einem Butindiol-

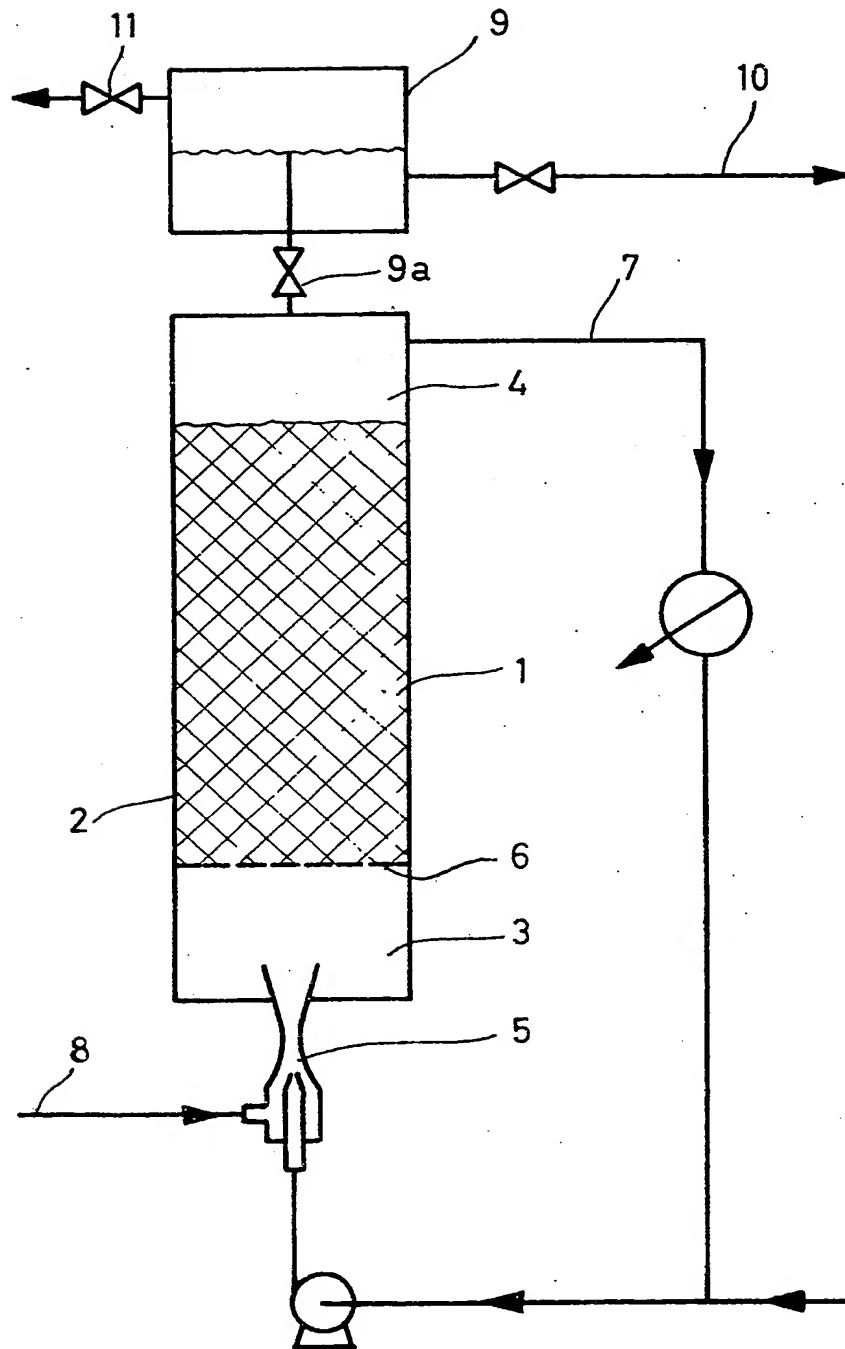
gehalt von 25,3%. Die Rückstands- und die Propargylalkoholkonzentrationen sind gegenüber dem nachstehenden Vergleichsversuch im wesentlichen unverändert. Für die Verdichtung und Absorption von 6,2 Nm<sup>3</sup>/h Acetylen müssen durch die verwendete Strahlpumpe 4,3 m<sup>3</sup>/h Reaktorflüssigkeit gepumpt werden, was einer Flüssigkeitsbelastung von 66 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h entspricht. Der sich einstellende Druckverlust in der Schüttung ist kleiner als 0,1 bar. Bei der Entspannung des Austrags auf einen Absolutdruck von 3 bar erhält man im Abgas eine Acetylenkonzentration von nur 6,7% (d. h. 93,3% Inertgas), so daß eine weitere Aufarbeitung des Abgases im Gegensatz zum Vergleichsversuch bei technischer Auslegung nicht erforderlich wäre. Kontaktaktivität und Druckverlust blieben bei einer dreimonatigen Versuchsdauer unverändert.

#### Vergleichsversuch

Der im Beispiel beschriebene Reaktor wird nach dem in der DT-OS 20 40 501 beschriebenen Verfahren von oben nach unten gleichzeitig von Flüssigkeit und Gas durchströmt.

Bei einem kontinuierlichen Zulauf von 80 kg/h 30prozentiger Formaldehydlösung wird bei einer Reaktionstemperatur von 90°C, einem mittleren Reaktordruck von 5 bar und einem durch Zugabe von Natronlauge konstant gehaltenen pH-Wert von 5,8 im abgezogenen Reaktionsgemisch ein Formaldehydgehalt von 10,3% bei einem Butindiolgehalt von 24,5%, einem Propargylalkoholgehalt von 0,4% und einem nicht destillierbaren Rückstand von 0,5% erreicht. Es werden 6,6 Nm<sup>3</sup>/h Acetylen kontinuierlich in den Gaskreislauf eingeführt, wobei 6 Nm<sup>3</sup>/h bei der Reaktion verbraucht werden. Zum Ausschleusen inerte Gasanteile müssen rund 0,6 Nm<sup>3</sup>/h Acetylen abgezogen werden, die 11% Inertgase enthalten und in einer Abgaswäsche zur Rückgewinnung aufbereitet werden müssen.

Zur gleichmäßigen Versorgung der Katalysatorschüttung sind bei dieser Betriebsweise durch entsprechende Rückführungen eine Flüssigkeitsbelastung von 60 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h und eine Gasbelastung von ebenfalls 60 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h einzustellen. Der Druckverlust in der Schüttung beträgt bei der Verwendung eines frischen Katalysators 0,5 bar, der nach einer Betriebsdauer von etwa zwei Monaten auf 3 bar ansteigt, so daß der Katalysator ausgewechselt werden muß.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)